

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ :

C01B 33/16, C04B 14/06 // 30/00, 14:06

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/22942

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum:

1. August 1996 (01.08.96)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/00308

(22) Internationales Anmeldedatum: 26. Januar 1996 (26.01.96)

(30) Prioritätsdaten:

195 02 453.2

27. Januar 1995 (27.01.95)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHWERTFEGER, Fritz
[DE/DE]; Rauenthaler Weg 32, D-60529 Frankfurt am Main
(DE). ZIMMERMANN, Andreas [DE/DE]; Im Dürren Kopf
27a, D-64347 Griesheim (DE).(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, FI, JP, KR, MX, NO,
PL, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK,
ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen
Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen
eintreffen.

(54) Title: PROCESS FOR THE PRODUCTION OF MODIFIED AEROGELS AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MODIFIZIERTEN AEROGELN UND DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract

The invention is concerned with a process for the production of modified SiO₂ aerogels, in which (a) a silicatic lyogel is produced, (b) the lyogel produced in (a) is subjected to a solvent exchange to give another organic solvent, (c) the gel obtained in step (a) or (b) is reacted with at least one chlorine-free silylation agent and (d) the gel obtained in step (c) is subjected to subcritical drying; and use thereof.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von modifizierten SiO₂-Aerogelen, bei dem man a) ein silikatisches Lyogel vorlegt, b) gegebenenfalls das in Schritt a) hergestellte Lyogel einem Lösungsmitteltausch zu einem anderen organischen Lösungsmittel unterwirft, c) das in Schritt a) oder b) erhaltene Gel mit mindestens einem chlorfreien Silylierungsmittel umsetzt, und d) das in Schritt c) erhaltene Gel unterkritisch trocknet; sowie deren Verwendung.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LJ	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Beschreibung

Verfahren zur Herstellung von modifizierten Aerogelen und deren Verwendung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von modifizierten Aerogelen und deren Verwendung.

Aerogele, insbesondere solche mit Porositäten über 60% und Dichten unter $0,6 \text{ g/cm}^3$, weisen eine äußerst geringe thermische Leitfähigkeit auf und finden deshalb Anwendung als Wärmeisulationsmaterial wie z.B. in der EP-A-O 171 722 beschrieben.

Aerogele im weiteren Sinn, d.h. im Sinne von "Gel mit Luft als Dispersionsmittel", werden durch Trocknung eines geeigneten Gels hergestellt. Unter den Begriff "Aerogel" in diesem Sinne, fallen Aerogele im engerem Sinne, Xerogele und Kryogele. Dabei wird ein getrocknetes Gel als Aerogel im engeren Sinn bezeichnet, wenn die Flüssigkeit des Gels bei Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur und ausgehend von Drücken oberhalb des kritischen Druckes entfernt wird. Wird die Flüssigkeit des Gels dagegen unterkritisch, beispielsweise unter Bildung einer Flüssig-Dampf-Grenzphase entfernt, dann bezeichnet man das entstandene Gel als Xerogel. Es ist anzumerken, daß es sich bei den erfindungsgemäßen Gelen um Aerogele, im Sinne von Gele mit Luft als Dispersionsmittel handelt. Da diese Gele durch unterkritische Trocknung hergestellt werden, könnten sie aber auch als Xerogele bezeichnet werden.

SiO_2 -Aerogele können beispielsweise durch saure Hydrolyse von Tetraethylorthosilikat in Ethanol hergestellt werden. Bei der Hydrolyse entsteht ein Gel, dessen Struktur unter anderem durch die Temperatur, den pH-Wert und die Dauer des Gelierprozesses bestimmt ist. Jedoch kollabiert die Gelstruktur im allgemeinen bei der Trocknung der nassen Gele, da die bei der Trocknung auftretenden Kapillarkräfte extrem groß sind. Der Gelkollaps kann dadurch

verhindert werden, daß die Trocknung oberhalb der kritischen Temperatur und des kritischen Druckes des Lösungsmittels durchgeführt wird. Da in diesem Bereich die Phasengrenze flüssig/gasförmig verschwindet, entfallen auch die Kapillarkräfte und das Gel verändert sich während der Trocknung nicht, d. h. es tritt auch kein Schrumpfen des Gels während der Trocknung auf. Auf dieser Trocknungstechnik basierende Herstellungsverfahren sind z. B. aus der EP-A-0 396 076 oder der WO 92/03378 bekannt. Diese Technik erfordert aber, beispielsweise bei der Verwendung von Ethanol, eine Temperatur von etwa 240°C und Drücke von über 60 bar. Der Austausch von Ethanol gegen CO₂ vor der Trocknung erniedrigt zwar die Trocknungstemperatur auf ca. 30°C, der benötigte Druck liegt dann aber bei über 70 bar.

Eine Alternative zu obiger Trocknung bietet ein Verfahren zur unterkritischen Trocknung von SiO₂-Gelen, wenn diese vor der Trocknung mit einem chlorhaltigen Silylierungsmittel umgesetzt werden. Das SiO₂-Gel kann dabei beispielsweise durch saure Hydrolyse von Tetraalkoxysilanen, bevorzugt Tetraethoxysilan (TEOS), in einem geeigneten organischen Lösungsmittel, bevorzugt Ethanol, mittels Wasser erhalten werden. Nach Austausch des Lösungsmittels gegen ein geeignetes organisches Lösungsmittel wird in einem weiteren Schritt das erhaltene Gel mit einem chlorhaltigen Silylierungsmittel umgesetzt. Als Silylierungsmittel werden dabei aufgrund ihrer Reaktivität bevorzugt Methylchlorosilane (Me_{4-n}SiCl_n mit n = 1 bis 3) eingesetzt. Das dabei entstehende, auf der Oberfläche mit Methylsilylgruppen modifizierte SiO₂-Gel kann anschließend aus einem organischen Lösungsmittel heraus an der Luft getrocknet werden. Damit können Aerogele mit Dichten unter 0,4 g/cm³ und Porositäten über 60% erreicht werden.

Das auf dieser Trocknungstechnik basierende Herstellungsverfahren ist ausführlich in der WO 94/25149 beschrieben.

Die oben beschriebenen Gele können darüber hinaus vor der Trocknung in der alkohol-wässrigen Lösung mit Tetraalkoxysilanen versetzt und gealtert werden, um die Gelnetzwerkstärke zu erhöhen, wie in der WO 92/20623 offenbart.

3

Die bei den oben beschriebenen Verfahren als Ausgangsmaterialien verwendeten Tetraalkoxysilane stellen jedoch einen außerordentlich hohen Kostenfaktor dar. Darüber hinaus fallen bei der Silylierung mittels chlorhaltiger Silylierungsmittel zwangsläufig in sehr großen Mengen Hydrogenchlorid (HCl) sowie eine Vielzahl damit verbundener Nebenprodukte an, die gegebenenfalls eine sehr aufwendige und kostenintensive Reinigung der silylierten SiO_2 -Gele durch mehrmaliges Waschen mit einem geeigneten organischen Lösungsmittel erfordern. Die damit verbundenen besonders korrosionsbeständigen Produktionsanlagen sind ebenfalls sehr teuer. Das mit der Entstehung sehr großer Mengen an HCl-Gas verbundene Sicherheitsrisiko bedarf noch zusätzlich einer sehr aufwendigen Technik und ist damit ebenfalls sehr kostenintensiv.

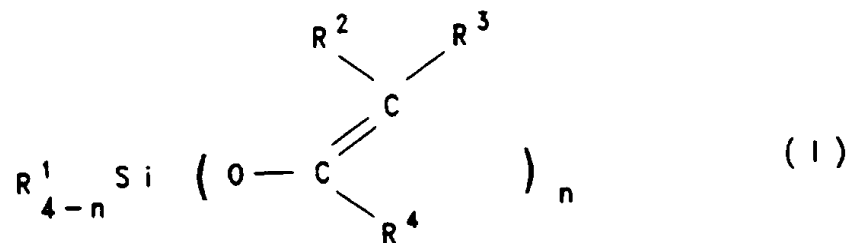
Eine erste nicht unerhebliche Kostensenkung kann durch die Verwendung von Wasserglas als Ausgangsmaterial für die Herstellung der SiO_2 -Gele erreicht werden. Dazu kann beispielsweise aus einer wäßrigen Wasserglaslösung mit Hilfe eines Ionenaustauscherharzes eine Kieselsäure hergestellt werden, die durch Zugabe einer Base zu einem SiO_2 -Gel polykondensiert. Nach Austausch des wäßrigen Mediums gegen ein geeignetes organisches Lösungsmittel wird dann in einem weiteren Schritt das erhaltene Gel mit einem chlorhaltigen Silylierungsmittel umgesetzt. Als Silylierungsmittel werden dabei aufgrund ihrer Reaktivität ebenfalls bevorzugt Methylchlorsilane ($\text{Me}_{4-n}\text{SiCl}_n$ mit $n = 1$ bis 3) eingesetzt. Das dabei entstehende, auf der Oberfläche mit Methylsilylgruppen modifizierte SiO_2 -Gel kann anschließend ebenfalls aus einem organischen Lösungsmittel heraus an der Luft getrocknet werden. Das auf dieser Technik basierende Herstellungsverfahren ist aus der DE-A-43 42 548 bekannt.

Die weiter oben beschriebenen, mit der Verwendung von chlorhaltigen Silylierungsmitteln verbundenen Probleme der außerordentlich hohen Verfahrenskosten sind jedoch durch die Verwendung von Wasserglas als Ausgangsmaterial nicht gelöst.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Herstellung von modifizierten SiO₂-Aerogelen bereitzustellen, das nicht die Nachteile aufweist, die sich aus dem Stand der Technik ergeben, wie zum Beispiel die Bildung von Abspaltungsprodukten oder gar Umsetzungsprodukten davon, die sowohl sicherheitstechnische als auch verfahrenstechnische Probleme aufweisen und damit verbunden auch hohe Verfahrenskosten verursachen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Aerogelen, bei dem man

- a) ein silikatisches Lyogel vorlegt,
- b) gegebenenfalls das in Schritt a) hergestellte Lyogel einem Lösungsmitteltausch zu einem anderen organischen Lösungsmittel unterwirft,
- c) das in Schritt a) oder b) erhaltene Gel mit mindestens einem Silylierungsmittel umsetzt, und
- d) das in Schritt c) erhaltene silylierte Gel unterkritisch trocknet, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man das in Schritt a) oder b) erhaltene Gel in Schritt c) mit mindestens einem chlorfreien Silylierungsmittel der Formel I umsetzt,



wobei R¹ gleich oder verschieden, ein linearer oder verzweigter C₁-C₆-Alkyl-Rest, ein Cyclohexyl-Rest oder Phenyl-Rest ist,

R², R³ und R⁴ gleich oder verschieden, Wasserstoff-Atome, lineare oder verzweigte C₁-C₆-Alkyl-Reste, Cyclohexyl-Reste oder Phenyl-Reste sind, und n = 1, 2 oder 3 ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird in Schritt a) ein silikatisches Lyogel vorgelegt, das durch Hydrolyse und Kondensation von Si-Alkoxiden in einem organischen Lösungsmittel mit Wasser erhältlich ist (i). Als Si-Alkoxid wird ein Tetraalkoxysilan, vorzugsweise Tetraethoxy- oder Tetramethoxysilan verwendet. Das organische Lösungsmittel ist dabei vorzugsweise ein Alkohol, besonders bevorzugt Ethanol oder Methanol, dem bis zu 20 Vol.-% Wasser zugesetzt sein können.

Bei der Hydrolyse und Kondensation der Si-Alkoxide in einem organischen Lösungsmittel mit Wasser können in einem ein- oder zweistufigen Schritt als Katalysatoren Säuren und/oder Basen zugesetzt werden.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird in Schritt a) ein silikatisches Lyogel vorgelegt, das dadurch hergestellt wird, daß man eine wäßrige Wasserglaslösung mit Hilfe eines sauren Ionenaustauscherharzes oder einer Mineralsäure auf einen pH-Wert ≤ 3 bringt, die dabei entstandene Kieselsäure durch Zugabe einer Base zu einem SiO_2 -Gel polykondensiert und, falls eine Mineralsäure benutzt wurde, das Gel mit Wasser im wesentlichen elektrolutfrei wäscht (ii). Dabei wird im allgemeinen Natrium- und/oder Kaliumwasserglas verwendet. Als Ionenaustauscherharz wird vorzugsweise ein saures Harz verwendet, wobei vor allem solche geeignet sind, die Sulfonsäuregruppen enthalten. Falls man Mineralsäuren einsetzt, sind vor allem Salzsäure und Schwefelsäure geeignet. Als Base wird im allgemeinen NH_4OH , NaOH , KOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$ und/oder kolloidale Kieselsäure eingesetzt. Falls eine Mineralsäure verwendet wurde, wird das mit Hilfe der Base erzeugte SiO_2 -Gel mit Wasser im wesentlichen elektrolutfrei gewaschen. Vorzugsweise wird dabei solange gewaschen, bis das ablaufende Waschwasser dieselbe elektrische Leitfähigkeit aufweist wie entmineralisiertes Wasser. Vor dem Waschen läßt man das Gel vorzugsweise altern, und zwar im allgemeinen bei 20 bis 100°C , vorzugsweise bei 40 bis 100°C und besonders bevorzugt bei 80 bis 100°C , und einem pH-Wert von 4 bis 11, vorzugsweise 5 bis 9. Die Zeit dafür beträgt im allgemeinen 1 Sekunde bis 48 Stunden, vorzugsweise 1 Sekunde bis 3 Stunden.

Das in (i) oder (ii) erhaltene Lyogel wäscht man solange mit einem organischen Lösungsmittel, bis der Wassergehalt des Gels kleiner als 5 Gew.-%, vorzugsweise kleiner als 2 Gew.-% und besonders bevorzugt kleiner als 1 Gew.-%, ist. Als Lösungsmittel werden im allgemeinen aliphatische Alkohole, Ether, Ester oder Ketone, oder aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe verwendet. Bevorzugte Lösungsmittel sind Methanol, Ethanol, Aceton, Tetrahydrofuran, Essigsäureethylester, Dioxan, n-Hexan und Toluol. Besonders bevorzugt ist Aceton als Lösungsmittel. Man kann aber auch Gemische aus den genannten Lösungsmitteln verwenden. Ferner kann auch zuerst das Wasser mit einem wassermischbaren Alkohol ausgewaschen und dann dieser mit einem Kohlenwasserstoff ausgewaschen werden.

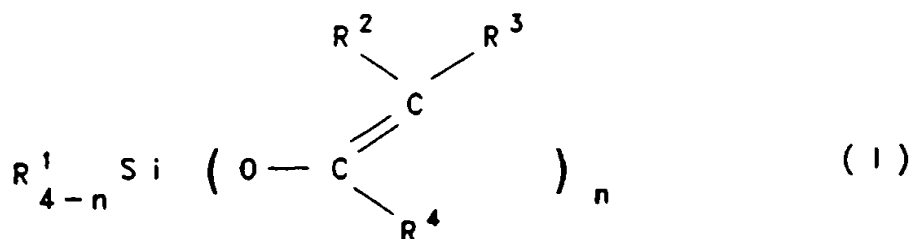
Der Schritt a) wird im allgemeinen bei einer Temperatur zwischen dem Gefrierpunkt der Lösung und 70°C durchgeführt.

Das in Schritt a) hergestellte Lyogel kann ferner aus oben beschriebenen silikatischen Ausgangsverbindungen hergestellt sein, die zusätzlich noch zur Kondensation befähigte Zirkonium-, Aluminium- und/oder Titan-Verbindungen enthalten.

Als organisches Lösungsmittel werden in Schritt b) im allgemeinen aliphatische Alkohole, Ether, Ester oder Ketone sowie aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe verwendet. Man kann auch Gemische aus den genannten Lösungsmitteln verwenden. Bevorzugte Lösungsmittel sind Methanol, Ethanol, Propanol, Aceton, Tetrahydrofuran, Essigsäureethylester, Dioxan, n-Hexan, n-Heptan und Toluol. Besonders bevorzugt wird Aceton als Lösungsmittel in Schritt b) verwendet.

In Schritt c) wird das lösungsmittelhaltige Gel mit mindestens einem chlorfreien Silylierungsmittel der Formel (I) umgesetzt,

7



wobei R^1 gleich oder verschieden, ein linearer oder verzweigter C_1 - C_6 -Alkyl-Rest, ein Cyclohexyl-Rest oder Phenyl-Rest ist,
 R^2 , R^3 und R^4 gleich oder verschieden, Wasserstoff-Atome, lineare oder verzweigte C_1 - C_6 -Alkyl-Reste, Cyclohexyl-Reste oder Phenyl-Reste sind, und $n = 1, 2$ oder 3 ist.

Vorzugsweise ist R^1 eine Methyl- oder Ethylgruppe, R^2 , R^3 und R^4 , gleich oder verschieden, jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe, und $n = 1$ oder 2 .

Besonders bevorzugt ist Trimethylisopropenoxysilan ($\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$, $\text{R}^4 = \text{CH}_3$ und $n = 1$).

Trimethylisopropenoxysilan ist dabei, wie die meisten anderen erfindungsgemäßen Silylierungsmittel, entweder im Handel erhältlich, oder kann nach Literatur bekannten Verfahren hergestellt werden. Eine diesbezügliche Offenbarung findet sich z.B. in der DE-A-12 48 049.

Die Umsetzung wird vorzugsweise bei -20 bis 100°C in einem organischen Lösungsmittel durchgeführt, wobei man im besonderen diejenigen Lösungsmittel verwendet, die auch beim Waschen in Schritt a) und Lösungsmitteltausch in Schritt b) eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist Aceton.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das System vor oder während der Silylierung mit geringen Mengen mindestens einer Säure versetzt, um die Silylierungsreaktion zu beschleunigen. Dazu werden vorzugsweise anorganische

Mineralsäuren oder Essigsäure verwendet.

Darüberhinaus ist es auch möglich, daß zur Beschleunigung der Silylierungsreaktion auch andere Silylierungsmittel zugesetzt werden. Dazu geeignet sind Silane der Formel $R^1_{4-n}SiCl_n$ mit $n = 1$ bis 3 , wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander C_1 - C_6 -Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl sind. Vorzugsweise verwendet man Trimethylchlorsilan.

Die Mengen liegen im allgemeinen zwischen 0 und 1 Gew.-% (bezogen auf das Lyogel), bevorzugt sind Konzentrationen zwischen 0 und 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0 und 0,2 Gew.-%.

Bei der Umsetzung des Gels mit den erfindungsgemäßen, chlorfreien Silylierungsmitteln der Formel I werden in α -Stellung ungesättigte Alkohole gebildet, die sich sofort in die entsprechenden Ketone bzw. Aldehyde umwandeln (Keto-Enol-Tautomerie). Bei der Verwendung von Trimethylisopropenoxysilan entsteht auf diese Weise Aceton als einziges Abspaltungsprodukt, das mit dem besonders bevorzugten Lösungsmittel identisch ist.

Dadurch, daß das Abspaltungsprodukt mit dem eingesetzten Lösungsmittel identisch ist, beispielsweise im Falle von Aceton, können sämtliche mit der Silylierung verbundenen Reinigungsschritte im Rahmen der Lösungsmittel- und Produktaufarbeitung entfallen. Unter Umständen kann es trotzdem vorteilhaft sein, das silylierte Gel vor dem Trocknen mit einem protischen oder aprotischen Lösungsmittel zu waschen, wobei man im besonderen diejenigen Lösungsmittel verwendet, die auch beim Waschen in Schritt a) und Lösungsmitteltausch in Schritt b) eingesetzt werden.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der, daß bei der Silylierung mit den erfindungsgemäßen, chlorfreien Silylierungsmitteln kein HCl-Gas entsteht, und deshalb auch keine korrosiven, chlorhaltigen

Nebenprodukte.

In Schritt d) wird das silylierte Gel unterkritisch getrocknet, vorzugsweise bei Temperaturen von -30 bis 200°C, besonders bevorzugt 0 bis 100°C, sowie Drücken von 0,001 bis 20 bar, besonders bevorzugt 0,01 bis 5 bar, insbesondere 0,1 bis 2 bar, beispielsweise durch Strahlungs-, Konvektions-, und/oder Kontakttrocknung. Die Trocknung wird im allgemeinen so lange fortgeführt, bis das Gel einen Lösungsmittel-Restgehalt von weniger als 0,1 Gew.-% aufweist. Die bei der Trocknung erhaltenen Aerogele sind dauerhaft hydrophob.

In einer weiteren Ausführungsform kann das Gel nach der formgebenden Polykondensation in Schritt a) und/oder jedem nachfolgenden Verfahrensschritt nach den dem Fachmann bekannten Techniken, wie z.B. Mahlen, zerkleinert werden.

Des weiteren können dem Sol vor der Gelherstellung zur Reduktion des Strahlungsbeitrags zur Wärmeleitfähigkeit IR-Trübungsmittel, wie z.B. Ruß, Titandioxid, Eisenoxide und/oder Zirkondioxid zugesetzt werden.

In einer weiteren Ausführungsform kann das Gel je nach Anwendung vor der Silylierung noch einer Netzwerkverstärkung unterworfen werden. Dies kann z.B. dadurch geschehen, daß man das erhaltene Gel mit einer Lösung eines zur Kondensation befähigten Alkyl- und/oder Arylorthosilikates der Formel $R^1_{4-n}Si(OR^2)_n$, wobei $n = 2$ bis 4 ist und R^1 und R^2 unabhängig voneinander lineare oder verzweigte C_1 - C_6 -Alkyl-Reste, Cyclohexyl-Reste oder Phenyl-Reste sind, oder mit einer wäßrigen Kieselsäure-Lösung umsetzt.

Für viele Anwendungen von Aerogelen, bei denen vor der Oberflächenmodifikation weitere Komponenten zugesetzt werden, ist es besonders vorteilhaft, auf eine stark saure Silylierung, wie im Fall von Chlorsilanen, verzichten zu können, ohne die Funktion der

Oberflächenmodifizierung einzubüßen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher beschrieben.

Beispiel 1

1 l einer Natriumwasserglaslösung (mit einem Gehalt von 7 Gew.-% SiO_2 und einem $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ Verhältnis von 1:3,3) wurde zusammen mit 0,5 l eines sauren Ionenaustauscherharzes (Styroldivinylbenzolcopolymer mit Sulfonsäuregruppen, handelsüblich unter dem Namen [®]Duolite C20) gerührt, bis der pH-Wert der wäßrigen Lösung 2,7 war. Anschließend wurde das Ionenaustauscherharz abfiltriert und die wäßrige Lösung mit 1 molarer NaOH-Lösung auf einen pH-Wert von 4,7 eingestellt. Danach wurde das entstandene Gel noch 3 Stunden bei 85°C gealtert und anschließend das Wasser mit 3 l Aceton extrahiert. Anschließend wurde das acetonhaltige Gel mit Trimethylisopropenoxysilan silyliert (50 mg Trimethylisopropenoxysilan pro Gramm nasses Gel). Die Trocknung des Gels erfolgte an Luft (3 Stunden bei 40°C, dann 2 Stunden bei 50°C und 12 Stunden bei 150°C).

Das so erhaltene, transparente Aerogel hatte eine Dichte von 0,15 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET lag bei 780 m²/g. Der λ -Wert lag bei 0,018 W/mK.

Die Wärmeleitfähigkeit wurde mit einer Heizdrahtmethode (s. z.B. O. Nielsson, G. Rüschenpöhler, J. Groß, J. Fricke, High Temperatures - High Pressures, Vol. 21, 267-274 (1989)) gemessen.

Beispiel 2

1 l einer Natriumwasserglaslösung (mit einem Gehalt von 7 Gew.-% SiO_2 und einem $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ Verhältnis von 1:3,3) wurde zusammen mit 0,5 l eines sauren Ionenaustauscherharzes (Styroldivinylbenzolcopolymer mit Sulfonsäuregruppen, handelsüblich unter dem Namen [®]Duolite C20) gerührt, bis der pH-Wert der wäßrigen Lösung 2,7 war. Anschließend wurde das Ionenaustauscherharz abfiltriert und die wäßrige Lösung mit 1 molarer NaOH-Lösung auf einen pH-Wert von 4,7 eingestellt. Danach wurde das entstandene Gel noch 3 Stunden bei 85°C gealtert und anschließend ein Lösungsmitteltausch gegen Aceton mit 3 Liter Aceton durchgeführt. Anschließend wurde das acetonhaltige Gel mit Trimethylisopropenoxysilan silyliert (50 mg Trimethylisopropenoxysilan pro Gramm nasses Gel). Die Trocknung des Gels erfolgte an Luft (3 Stunden bei 40°C, dann 2 Stunden bei 50°C und 12 Stunden bei 150°C).

Das so erhaltene, transparente Aerogel hatte eine Dichte von 0,145 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET lag bei 690 m²/g. Der λ -Wert lag bei 0,017 W/mK.

Die Wärmeleitfähigkeit wurde mit einer Heizdrahtmethode (s. z.B. O. Nielsson, G. Rüschenpöhler, J. Groß, J. Fricke, High Temperatures - High Pressures, Vol. 21, 267-274 (1989)) gemessen.

Beispiel 3

1 l einer Natriumwasserglaslösung (mit einem Gehalt von 7 Gew.-% SiO_2 und einem $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ Verhältnis von 1:3,3) wurde zusammen mit 0,5 l eines sauren Ionenaustauscherharzes (Styroldivinylbenzolcopolymer mit Sulfonsäuregruppen, handelsüblich unter dem Namen [®]Duolite C20) gerührt, bis der pH-Wert der wäßrigen Lösung 2,7 war. Anschließend wurde das Ionenaustauscherharz abfiltriert und die wäßrige Lösung mit 1 molarer NaOH-Lösung auf einen pH-Wert von 4,7 eingestellt. Danach wurde das entstandene Gel noch 3

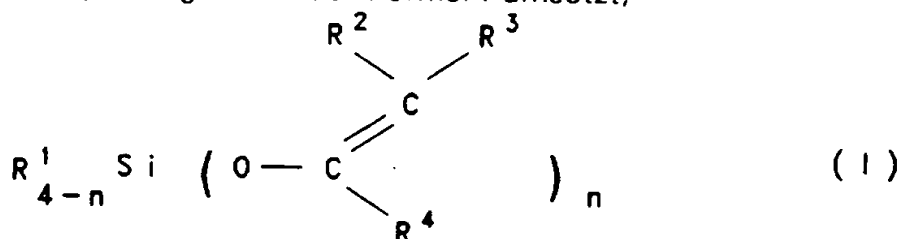
Stunden bei 85°C gealtert und anschließend ein Lösungsmitteltausch gegen i-Propanol mit 3 Liter i-Propanol durchgeführt. Anschließend wurde das propanolhaltige Gel mit 5 Gew.-% Trimethylisopropenoxysilan und 0,1 Gew.-% Trimethylchlorsilan silyliert (Angaben bezogen auf das nasse Gel). Die Trocknung des Gels erfolgte an Luft (3 Stunden bei 40°C, dann 2 Stunden bei 50°C und 12 Stunden bei 150°C).

Das so erhaltene, transparente Aerogel hatte eine Dichte von 0,13 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET lag bei 563 m²/g. Der λ -Wert lag bei 0,015 W/mK.

Die Wärmeleitfähigkeit wurde mit einer Heizdrahtmethode (s. z.B. O. Nielsson, G. Rüschenpöhler, J. Groß, J. Fricke, High Temperatures - High Pressures, Vol. 21, 267-274 (1989)) gemessen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Aerogelen, bei dem man
- ein silikatisches Lyogel vorlegt,
 - gegebenenfalls das in Schritt a) hergestellte Lyogel einem Lösungsmitteltausch zu einem anderen organischen Lösungsmittel unterwirft,
 - das in Schritt a) oder b) erhaltene Gel mit mindestens einem Silylierungsmittel umsetzt, und
 - das in Schritt c) erhaltene silylierte Gel unterkritisch trocknet, dadurch gekennzeichnet, daß man das in Schritt a) oder b) erhaltene Gel in Schritt c) mit mindestens einem chlorfreien Silylierungsmittel der Formel I umsetzt,



wobei R^1 gleich oder verschieden, ein linearer oder verzweigter C_1 - C_6 -Alkyl-Rest, ein Cyclohexyl-Rest oder Phenyl-Rest ist,
 R^2 , R^3 und R^4 gleich oder verschieden, Wasserstoff-Atome, lineare oder verzweigte C_1 - C_6 -Alkyl-Reste, Cyclohexyl-Reste oder Phenyl-Reste sind,
 und $n = 1, 2$ oder 3 ist,

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein silikatisches Lyogel vorlegt, das durch Hydrolyse und Kondensation von Si-Alkoxiden in einem organischen Lösungsmittel mit Wasser erhältlich ist, und anschließend das erhaltene Gel mit einem organischen Lösungsmittel solange wäscht, bis der Wassergehalt des Gels ≤ 5 Gew.-% ist.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein silikatisches Lyogel vorlegt, das dadurch hergestellt wird, daß man eine wäßrige Wasserglaslösung mit Hilfe eines sauren Ionenaustauscherharzes oder einer Mineralsäure auf einen pH-Wert ≤ 3 bringt, die dabei entstandene Kieselsäure durch Zugabe einer Base zu einem SiO_2 -Gel polykondensiert und falls eine Mineralsäure benutzt wurde, das Gel mit Wasser elektrolytfrei wäscht, und anschließend das erhaltene Gel mit einem organischen Lösungsmittel solange wäscht, bis der Wassergehalt des Gels ≤ 5 Gew.-% ist,
4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Base NH_4OH , NaOH , KOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$ und/oder kolloidale Kieselsäure einsetzt.
5. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das in Schritt a) erhaltene SiO_2 -Gel bevor man es wäscht bei 20 bis 100°C und einem pH-Wert von 4 bis 11 für eine Dauer von 1 Sekunde bis 48 Stunden altern läßt.
6. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt b) als organisches Lösungsmittel Methanol, Ethanol, Propanol, Aceton, Tetrahydrofuran, Essigsäureethylester, Dioxan, n-Hexan und/oder Toluol einsetzt.
7. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das in Schritt a) oder b) erhaltene Gel vor der Silylierung mit einer Lösung eines zur Kondensation befähigten Alkyl- und/oder Arylorthosilikates der Formel $\text{R}^1_{4-n}\text{Si}(\text{OR}^2)_n$, wobei $n = 2$ bis 4 ist und R^1 und R^2 unabhängig voneinander lineare oder verzweigte C_1 - C_6 -Alkyl-Reste, Cyclohexyl-Reste oder Phenyl-Reste sind, oder mit einer wäßrigen Kieselsäure-Lösung umsetzt.

8. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt c) das lösungsmittelhaltige Gel mit mindestens einem chlorfreien Silylierungsmittel der Formel (I) umsetzt, wobei R^1 eine Methyl- oder Ethylgruppe, R^2 , R^3 und R^4 , gleich oder verschieden, jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und $n = 1$ oder 2 ist.
9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt c) das lösungsmittelhaltige Gel mit Trimethylisopropenoxysilan umsetzt.
10. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Schritt c) in einem organischen Lösungsmittel bei einer Temperatur im Bereich von -20 bis 100°C durchführt.
11. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man das in Schritt c) erhaltene silylierte Gel mit einem protischen oder aprotischen Lösungsmittel wäscht, bevor man es in Schritt d) trocknet.
12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt d) das silylierte Gel bei -30 bis 200°C und 0,001 bis 20 bar trocknet.
13. Verwendung eines Aerogels, das nach dem Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12 hergestellt wurde, als Wärmeisulationsmaterial.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 96/00308

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C01B33/16 C04B14/06 //C04B30/00,14:06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,Y	EP,A,0 690 023 (HOECHST AG.) 3 January 1996 see the whole document ---	1,3-9, 12,13
Y	ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION., vol. 8, 1969, WEINHEIM DE, pages 974-975, XP000574251 DONIKE M. & JAENICKE L.: "Vinyloxytrimethylsilanes as silylating agents" see the whole document --- -/--	1,3-9, 12,13

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 June 1996

Date of mailing of the international search report

09.07.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Rigondaud, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 96/00308

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>REVUE DE PHYSIQUE APPLIQUEE, COLLOQUE C4, SUPPLEMENT AU NUMERO 4, April 1989, PARIS FR, pages 215-220, XP000564311 PAUTHE M. & PHALIPPOU J.: "Silica aerogels prepared by hypercritical acetone evacuation" see the whole document</p> <p>---</p>	1,2
A	<p>GB,A,682 574 (DOW CORNING LIMITED) 12 November 1952</p> <p>-----</p>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP 96/00308

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-690023	03-01-96	DE-A- 4422912	11-01-96
		CA-A- 2152977	31-12-95
		JP-A- 8059224	05-03-96
		NO-A- 952618	02-01-96

GB-A-682574		NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/00308

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C01B33/16 C04B14/06 //C04B30/00,14:06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
------------	--	--------------------

P,Y	EP,A,0 690 023 (HOECHST AG.) 3. Januar 1996 siehe das ganze Dokument	1,3-9, 12,13
-----	---	-----------------

Y	ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION., Bd. 8, 1969, WEINHEIM DE, Seiten 974-975, XP000574251 DONIKE M. & JAENICKE L.: "Vinyloxytrimethylsilanes as silylating agents" siehe das ganze Dokument	1,3-9, 12,13
---	---	-----------------

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. Juni 1996

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

- 9. 07. 96

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rigondaud, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen
PCT/EP 96/00308

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>REVUE DE PHYSIQUE APPLIQUEE, COLLOQUE C4, SUPPLEMENT AU NUMERO 4, April 1989, PARIS FR, Seiten 215-220, XP000564311 PAUTHE M. & PHALIPPOU J.: "Silica aerogels prepared by hypercritical acetone evacuation" siehe das ganze Dokument -----</p>	1,2
A	<p>GB,A,682 574 (DOW CORNING LIMITED) 12.November 1952 -----</p>	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Patentzeichen

PCT/EP 96/00308

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-690023	03-01-96	DE-A- 4422912	11-01-96
		CA-A- 2152977	31-12-95
		JP-A- 8059224	05-03-96
		NO-A- 952618	02-01-96
GB-A-682574		KEINE	

